

JP00/04169
10/019232
26.06.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月28日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第182428号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

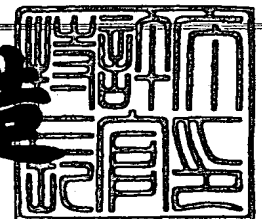
日本ゼオン株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3058459

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PZ990059
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 A41D 19/00
 B29C 41/14
 C08L 9/00
 C08F 2/22

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
 株式会社 川崎工場内

【氏名】 萩原 勝男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
 株式会社 川崎工場内

【氏名】 太田 久紀

【特許出願人】

【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ディップ成形用ラテックス及びディップ成形物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 10～89.9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスであって、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量との合計が、塩酸当量換算で、共重合体 1 g 当り 0.1～2.0 ミリ当量であることを特徴とするディップ成形用ラテックス。

【請求項 2】 請求項 1 記載のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はディップ成形物及びディップ成形用ラテックスに関し、さらに詳しくは、耐油性に優れ、機械的強度が高く、しかも風合いが柔らかくて均一な皮膜のディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ゴム手袋として、天然ゴムラテックスに、加硫剤である硫黄等を配合した組成物をディップ成形したものが使用されてきた。しかし、最近では、天然ゴムラテックスに含まれている天然の蛋白質が、人体の皮膚と接する事によりアレルギー反応を引き起こし、発疹、かゆみ等を引き起こす事が問題となっている。

一方、アクリル酸-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス等のカルボン酸変性ニトリル系共重合体ラテックスに加硫剤として酸化亜鉛を配合した組成物からディップ成形することも行われている。このようにして得られたディップ成形物は、特に耐油性に優れ、機械的強度が高くから、有機溶剤を使用する

作業場などで賞用されている。しかし、この系統の成形物には風合いが硬いという欠点がある。

そこで、ディップ成形物の風合いを柔らかくするために、天然ゴムラテックスとカルボン酸変性ニトリル系共重合体ラテックスとを交互に重ねてディップ成形する方法や、カルボン酸変性ニトリル系共重合体ラテックスとカルボン酸変性した合成シスー 1, 4 - ポリイソプレンゴムラテックスとを混合した混合ラテックス（特開昭 5 3 - 1 0 1 0 3 6 号公報）をディップ成形する方法などが提案された。しかし、これらの方法で得られるディップ成形物は、前述の蛋白アレルギー問題を内在しているほか、工程が複雑になり、生産性が低いという問題があった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、上記事情に鑑み、蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく、しかも機械的強度に優れたディップ成形物及びそのためのディップ成形用ラテックスを提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、ラテックスを構成する共重合体の表面の酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量の合計量が特定範囲内にあるラテックスを使用することにより、本目的を達成できることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

かくして本発明によれば、共役ジエン単量体 1 0 ~ 9 0 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0. 1 ~ 2 0 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 1 0 ~ 8 9. 9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスであって、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量との合計が、塩酸当量換算で、共重合体 1 g 当り 0. 1 ~ 2. 0 ミリ当量であることを特徴とするディップ成形用ラテックスが提供される。

【0006】

また、本発明によれば、上記のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

本発明のディップ成形用ラテックスは、共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 10～89.9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスである。

【0008】

本発明で用いることのできる共役ジエン単量体は、特に限定されず、具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及びクロロプレン等を挙げることができる。これらの共役ジエン単量体は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。上記のうち、1,3-ブタジエン又はイソプレンが好ましく用いられる。

【0009】

共役ジエン単量体の使用量は、単量体の 10～90 重量%、好ましくは 20～80 重量%、さらに好ましくは 25～75 重量%である。10 重量%より少なくなると手袋としての風合いが得られなくなるし、逆に 90 重量%より多くなると手袋としての保形性が得られなくなる。

共役ジエン単量体の使用量は、これと併用するこれと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体の種類に応じて上記範囲内で適宜決定すればよいが、その他のエチレン性不飽和単量体としてエチレン性不飽和ニトリル単量体を使用する場合は、単量体の 30～90 重量%、好ましくは 35～80 重量%である。共役ジエン単量体の使用量が 30 重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に 90 重量%より多くなるとディップ成形物の耐油性が悪くなるとともに、引張強度及び引裂強度が低下するので好ましくない。

また、その他のエチレン性不飽和単量体として芳香族ビニル単量体を使用する場合は、単量体の10～90重量%、好ましくは20～80重量%である。10重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に90重量%より多くなると、引張強度及び引裂強度が低下するので好ましくない。

【0010】

本発明で用いることのできるエチレン性不飽和酸単量体は、カルボキシル基、スルホン酸基、酸無水物基等の酸性基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されない。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の多価カルボン酸無水物；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体；(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパリン酸等のエチレン性不飽和リン酸単量体；などを挙げることができる。

【0011】

これらのエチレン性不飽和酸単量体はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩として用いることもできる。これらのエチレン性不飽和酸単量体は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。上記のうち、特にメタクリル酸が好ましく用いられる。

エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、単量体の0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは2～10重量%である。0.1重量%より少なくなるとディップ成形物の引張強度が低下し、逆に20重量%より多くなるとディップ成形物の引裂強度が低くなるとともに、風合いが硬くなる。

【0012】

共役ジエン単量体及びエチレン性不飽和酸単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、エチレン性不飽和ニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和酸誘導体系単量体、架橋性単量体等を使用することができる。

これらの単量体の種類及び使用量は、目的とするディップ成形物に要求される風合い、耐油性、機械的強度等の各種特性を勘案して適宜決定する。

【0013】

エチレン性不飽和ニトリル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等を挙げることができる。これらのエチレン性不飽和ニトリル単量体のうち、アクリロニトリルが好適である。

エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量は、目的とするディップ成形物の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、単量体の9～50重量%、好ましくは20～45重量%である。9重量%より少なくなるとディップ成形物の耐油性が悪くなり、逆に50重量%より多くなるとディップ成形物の風合いが硬くなる。

【0014】

芳香族ビニル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げることができる。これらの芳香族ビニル系単量体のうち、スチレンが好適である。

芳香族ビニル単量体の使用量は、目的とする手袋の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、単量体の10～89.9重量%、好ましくは20～80重量%である。10重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが柔らかくなりすぎ、逆に89.9重量%より多くなるとディップ成形物の風合いが硬くなる。

【0015】

エチレン性不飽和酸誘導体系単量体は、特に限定されない。その具体例としては、例えば、エチレン性不飽和酸エステル単量体、エチレン性不飽和酸アミド単量体等が挙げられる。

【0016】

エチレン性不飽和酸エステル単量体は、エチレン性モノ不飽和酸又はエチレン性多価不飽和酸と、ハロゲン等の置換基を有していてもよい各種アルコールとのエステルである。

エチレン性不飽和酸エステル単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル；マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル等の多価カルボン酸エステル；等が挙げられる。

【0017】

エチレン性不飽和酸アミド単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体が挙げられる。

【0018】

架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン等の共役ジビニル化合物；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0019】

本発明のディップ成形用ラテックスは、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量（以下、「表面酸基量」という。）と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量（以下、「水相酸基量」という。）との合計（以下、「総酸基量」ということがある。）が、塩酸当量換算で、共重合体 1 g 当り 0. 1 ～ 2. 0 ミリ当量であることが好ましく、共重合体 1 g 当り 0. 1 5 ～ 1. 8 ミリ当量であれば更に好ましい。

この総酸基量が 0. 1 ミリ当量未満の場合は、手袋にした場合の架橋が不十分となり引き裂き強度が弱くなり、また、ラテックスのコロイド安定性が不足する為、架橋剤等を配合する時、凝固物を発生させることがある。2. 0 ミリ当量を超える場合には、手袋の親水性成分が過多となり、水浸漬時の強度の低下が起るという問題が生じる。

【 0 0 2 0 】

上記総酸基量を上記範囲内に制御するための方法は特に限定されないが、通常、主として、重合に使用するエチレン性不飽和酸単量体の種類、量又は重合反応系への添加時期等を調整することにより行う。そのほか、乳化剤又は重合開始剤の種類又は量；重合系の pH 等を調整する方法を併用することが可能である。

【 0 0 2 1 】

本発明のディップ成形用ラテックスは、通常、乳化重合法で製造される。乳化重合する際の重合温度は限定されないが、4 5℃以下で行うと、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明のディップ成形用ラテックスの製造において、単量体混合物の添加方法は特に限定されず、単量体混合物を重合反応器に一括して仕込む方法、単量体混合物を重合反応器に連続的に供給する方法、単量体混合物の一部を重合反応器に仕込み、その残りの単量体を重合反応器に連続的に供給する方法等のいずれを採用してもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明のディップ成形用ラテックスの製造に用いられる重合開始剤は、特に限定されない。

【0024】

具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ- α -クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて使用することができる。過酸化物開始剤は、ラテックスを安定して製造することができ、しかも、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましく用いられる。開始剤の使用量は、その種類によって若干異なるが、単量体混合物に対して、0.01~0.6重量%であることが好ましい。

【0025】

また、過酸化物開始剤と還元剤との組み合わせでレドックス系重合開始剤として使用される。

【0026】

レドックス系重合開始剤の還元剤は特に限定されず、その具体例としては、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、還元剤によって若干異なるが、過酸化物1重量部に対して0.03~10重量部であることが好ましい。

【0027】

これらの開始剤のうち、過酸化物開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤が好ましい。

【0028】

本発明のディップ成形用ラテックスに用いられる乳化剤も特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸及びその塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホコハク酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩等のアニオン性乳化剤；トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドの如きアンモニウムクロライドや、ベンジルアンモニウム塩等及び第 4 級アンモニウム塩等のカチオン性乳化剤； α 、 β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げることができる。特に、アニオン性乳化剤又は非イオン性乳化剤が好適に用いられる。これらの乳化剤は単独で又は 2 種以上を組合せて用いることができる。乳化剤の使用量は特に限定されないが、単量体混合物に対して、0.1～9.0 重量%であることが好ましい。

【0029】

なお、本発明のディップ成形用ラテックスの重合に際して、必要に応じて分子量調整剤、粒径調整剤、老化防止剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。

【0030】

本発明のラテックスでディップ成形物の機械的強度を向上させる必要がある場合には、その配合物として、酸化亜鉛等の金属酸化物を加えることが好ましい。

通常、ゴムラテックスフィルム強度を持たせる為に、ポリマー間を硫黄等の加硫剤で架橋させることは公知である。また、粒子表面にカルボン酸等の酸性基を有するラテックスは、酸化亜鉛等の金属酸化物を添加することにより金属イオンを介して、ポリマー間で金属架橋をするといわれており、硫黄加硫による架橋に比べても遜色ない強度が得られることが一般的に知られている。この反応を利用することにより、硫黄加硫によるフィルム強度発現に比べれば、より最適な強度をえることが可能となる。但し、この金属架橋のみでは、風合いが硬くなること

が指摘されており、ラテックスの総酸基量のコントロールや硫黄加硫との併用が好ましい。

【0031】

酸化亜鉛以外の金属酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化鉛等が挙げられる。使用量としては、ラテックス100重量部に対して、通常0.1～5重量%、好ましくは0.5重量%～3重量%である。0.1重量%以下では強度が小さく、5重量%以上では強度等に及ぼす添加効果が飽和する為、経済的でない。

【0032】

本発明のディップ成形物は、本発明のディップ成形用ラテックスをディップ成形して得られる。通常、ディップ成形は、ディップ成形用配合液に型を浸漬し、型の表面にラテックスを沈着させ、次にラテックスを沈着させた型をディップ成形用配合液から引き上げ、乾燥することにより行う。ディップ成形法の実例としては、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーク凝着浸漬法などが挙げられる。

【0033】

ディップ成形に使用するディップ成形用配合液は、本発明のディップ成形用ラテックスを主成分とする配合液である。通常、このディップ成形用配合液には、ディップ成形用ラテックスの他、加硫剤（架橋剤）、ラテックスを金属イオン架橋させる為の加硫助剤、加硫促進剤、pH調整剤として塩基等を配合する。必要に応じて、老化防止剤、充填剤、増粘剤等を配合することができる。このディップ成形用配合液に用いる本発明のディップ成形用ラテックスは、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、本発明の目的を損なわない限り、天然ゴムラテックス、イソプレンゴムラテックス等の他のラテックスを併用することもできる。

【0034】

ディップ成形において、型を配合液に浸漬する前又は型を配合液から引き上げた後、凝固剤を使用する。使用方法としては、浸漬前の型を凝固剤の溶液に浸漬して型に付着させる方法、ラテックスを沈着させた型に凝固剤の溶液を振りかける方法などがある。

【 0 0 3 5 】

ディップ成形において、ディップ成形用配合液から引き上げた後、温水処理又は熱処理を行う。温水処理又は熱処理を行うことによって、余剰の単量体及び配合助剤が除去され、また共重合体の架橋反応が促進される。温水処理又は熱処理の方法は特に限定されず、例えばラテックスを沈着させた型を温水に浸漬する方法、ラテックスを沈着させた型にオープン等の中で温風を吹き当てる方法、ラテックスを沈着させた型に赤外線を照射する方法などを挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例中の部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。また、ラテックスの重量は、特に断りのない限り、固形分換算である。

また、実施例中の各種測定値は以下の方法によって得られたものである。

【 0 0 3 7 】

(共重合体ラテックス 1 g 当りの酸基量)

蒸留水で洗浄した容量が 1 5 0 m l のガラス容器に、固形分濃度を 2 % に調整した共重合体ラテックス 5 0 g を入れ、溶液電導率計 (京都電子工業社製 : C M - 1 1 7 、使用セルタイプ : K - 1 2 1) にセットして攪拌する。以後、攪拌は塩酸の添加が終了するまで継続する。共重合体ラテックスの電気伝導度が 2 . 5 ~ 3 . 0 (m S) になるように、0 . 1 規定の水酸化ナトリウム (和光純薬社製 : 試薬特級) を共重合体ラテックスに添加した後、6 分経過してから電気伝導度を測定する。この値を測定開始時の電気伝導度とする。この共重合体ラテックスに 0 . 1 規定の塩酸 (和光純薬社製 : 試薬特級) を 0 . 5 m l 添加して 3 0 秒後に電気伝導度を測定する。再び 0 . 1 規定の塩酸を 0 . 5 m l 添加して 3 0 秒後に電気伝導度を測定する。この操作を、3 0 秒間隔で、共重合体ラテックスの電気伝導度が測定開始時の電気伝導度以上になるまで繰り返しおこなう。

【 0 0 3 8 】

得られた電気伝導度データを、縦軸 : 電気伝導度 (m S) 、横軸 : 添加した塩

酸の累計量（ミリモル）としたグラフ上にプロットすると、図1のように3つの変曲点を有する塩酸量－電気伝導度曲線が得られる。3つの変曲点のX座標及び塩酸添加終了時のX座標を、値が小さい方から順にそれぞれ P_1 、 P_2 、 P_3 及び P_4 とし、X座標が零から P_1 まで、 P_1 から P_2 まで、 P_2 から P_3 まで及び P_3 から P_4 まで、の4つの区分内のデータについて、それぞれ、最小二乗法により近似直線 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 を求める。 L_1 と L_2 との交点のX座標を A_1 （ミリモル）、 L_2 と L_3 との交点のX座標を A_2 （ミリモル）、 L_3 と L_4 との交点のX座標を A_3 （ミリモル）とする。

【0039】

共重合体1g当りの表面酸基量及び共重合体1g当りの水相酸基量は、それぞれ、式（a）及び式（b）から、塩酸換算したミリ当量として、与えられる。従って、共重合体ラテックス1g当りの酸基量は式（c）に表す様に、それらの式（a）及び式（b）の合計となる。

（a）重合体1g当りの表面の酸基量 $= A_2 - A_1$

（b）重合体1g当りの水相中の酸基量 $= A_3 - A_2$

（c）共重合体ラテックス1g当りの総酸基量 $= (a) + (b)$

【0040】

（風合い）

ディップ成形物をダンベル変形2号（小型）で打ち抜いて試験片を作製し、引張速度500mm/分で引っ張り、伸び率が300%の時の引張強度を測定した。数値の小さい方が風合いが柔らかいことを示す。

【0041】

（引張強度）

ディップ成形物をダンベル変形2号（小型）で打ち抜いて試験片を作製し、引張速度500mm/分で引っ張り、破断直前の引張強度を測定した。

【0042】

（水浸漬後強度）

ディップ成形物をダンベル変形2号（小型）で打ち抜いて作製した試験片を水に3時間浸漬し、余分な水を拭き取った後、引張速度500mm/分で引っ張り

、破断直前の引張強度を測定した。

【 0 0 4 3 】

(実施例 1)

窒素置換した重合反応器に、アクリロニトリル 3 4 部、1, 3 - ブタジエン 5 9 部、メタクリル酸 7 部、分子量調整剤 (TDM: t - ドデシルメルカプタン) 0. 5 部、軟水 1 5 0 部、乳化剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム: L A S - N a) 2. 5 部、開始剤 (過硫酸カリウム) 0. 2 部及び還元剤 (エチレンジアミン四酢酸) 0. 1 部を仕込み、重合温度を 3 0 ℃ に保持して 2 0 時間反応させた後、反応停止剤を添加して重合を終了した。

得られたラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体ラテックスの p H 及び濃度を調整して、固形分濃度 4 5 %、p H 8. 3 の共重合体ラテックスを得た。

得られたラテックスの物性を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4		1	2	3
(単量体)								
アクリロニトリル (部)	34		45				20	25
スチレン (部)		20		50		50		
1, 3-ブタジエン (部)	59	65	50	48		50	50	60
メタクリル酸 (部)	7	15					30	5
アクリル酸 (部)			5	2				10
(ラテックス物性)								
総酸基量 (ミリ当量)	1.07	1.51	1.02	0.46		0.02	3.25	2.44
	実施例					比較例		
	5	6	7	8		4	5	6
(ディップ成形物物性)								
風合い (kg/cm ²)	46	38	52	30		10	100	82
引張強度 (kg/cm ²)	360	310	370	250		60	540	480
水浸漬後強度 (kg/cm ²)	250	200	260	240		51	90	120

【0045】

(実施例 2～4、比較例 1～3)

単量体組成を変えた他は実施例 1 と同様にして、固形分濃度 45 %、pH 8.

3 の共重合体ラテックスを得た。得られたラテックスの物性を表 1 に示す。

【0046】

(実施例 5)

硫黄 1.0 部、酸化亜鉛 1.0 部、酸化チタン 1.0 部及び水酸化カリウム 0.03 部、水 3.2 部を混合して調製した固形分濃度 50% の加硫剤溶液 7 部を、実施例 1 で得られた固形分濃度 45% のラテックス 220 部に混合してディップ成形用配合液を得た。この一方、硝酸カルシウム 20 部、非イオン性乳化剤（エマルゲン-810：花王社製品）0.05 部及び水 80 部を混合して調製した固形分濃度 20% の凝固剤溶液に手袋型を 1 分間浸漬し、引き上げ後 3 分間 50℃ で乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。次に、凝固剤の付着した手袋型をディップ成形用配合液に 6 分間浸漬し、引き上げ後その手袋型を 20℃ で 3 分間乾燥させた。次に、その手袋型を 80℃ で 20 分間乾燥機にて乾燥させ、引続き 120℃ 迄昇温し、25 分間熱処理して、手袋型の表面に固形皮膜物を得た。最後にこの固形皮膜物を手袋型から剥し手袋形状のディップ成形物を得た。これらのディップ成形物の評価結果を表 1 に示す。

【0047】

(実施例 6～8、比較例 4～6)

実施例 2～4、比較例 1～3 で得られた共重合体ラテックスを用いて実施例 5 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0048】

表 1 のディップ成形物の評価結果から、比較例のディップ成形物について以下のことがわかる。

総酸基量が本発明で規定した範囲より小さい比較例 1 のラテックスを使用して得られた比較例 6 のディップ成形物は、風合いは柔らかいが、引張強度及び水浸漬後強度も低い。

総酸基量が本発明で規定した範囲より大きい比較例 2 のラテックスを使用して得られた比較例 5 のディップ成形物は、引張強度は高いが、風合いが硬く、水浸漬後強度も低い。

総酸基量が本発明で規定した範囲より大きい比較例 3 のラテックスを使用して得られた比較例 6 のディップ成形物は、引張強度は高いが、風合いが硬く、水浸漬後強度も低い。

【0 0 4 9】

これに対して、本発明の共重合体ラテックスを用いた実施例 5～8 ディップ成形物は、風合いが柔らかく、引張強度及び水浸漬後強度も高いことがわかる。

【0 0 5 0】

【発明の効果】

かくして本発明によれば、蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく、しかも機械的強度に優れたディップ成形物及びそのためのディップ成形用ラテックスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

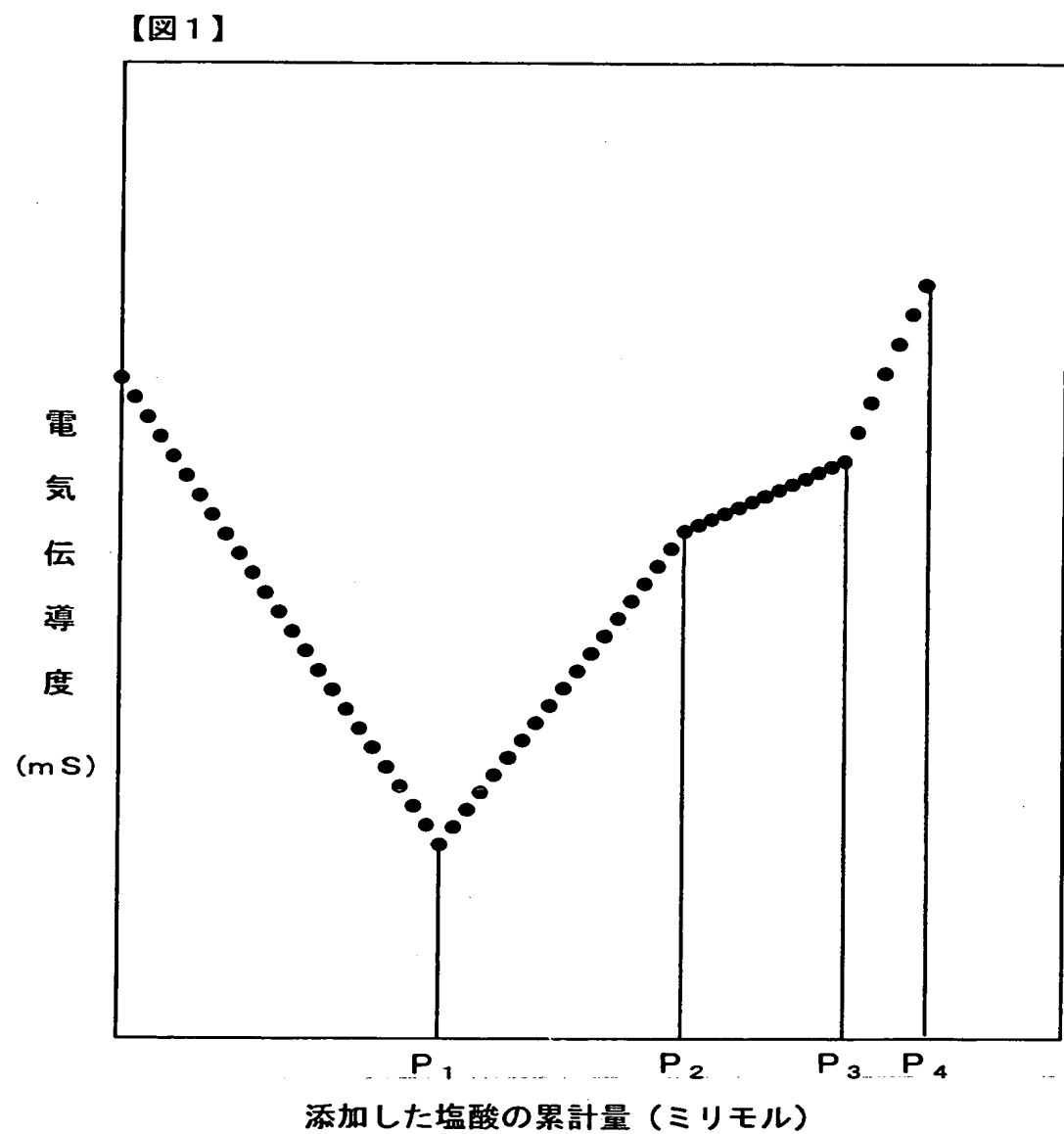
塩酸添加量に対する電気伝導度の変化を示した説明図である。

【符号の説明】

- P₁ 第 1 変曲点での塩酸量
- P₂ 第 2 変曲点での塩酸量
- P₃ 第 3 変曲点での塩酸量
- P₄ 添加終了時での塩酸量

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく、しかも機械的強度に優れたディップ成形物及びそのためのディップ成形用ラテックスを提供する。

【解決手段】 共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 10～89.9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスであって、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量との合計が、塩酸当量換算で、共重合体 1 g 当り 0.1～2.0 ミリ当量であることを特徴とするディップ成形用ラテックスを使用する。

請求項 1 記載のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 1 8 2 4 2 8 号
受付番号	5 9 9 0 0 6 1 7 9 7 6
書類名	特許願
担当官	松田 渉 7 4 8 6
作成日	平成 1 1 年 7 月 2 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 6月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社